



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 23/10, C08K 3/34, 7/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/38050</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月16日(16.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01183</p> <p>(22) 国際出願日 1997年4月7日(07.04.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/85496 1996年4月8日(08.04.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(71) 出願人 (欧州特許、カナダ、韓国についてのみ) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者；および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 平川 学(HIRAKAWA, Manabu)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市椎津832-4 Chiba, (JP) 大川健一(OHKAWA, Kenichi)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市桜台3-16-6 Chiba, (JP) 土居照彦(DOI, Teruhiko)[JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市代宿98-2101 Chiba, (JP)</p>	<p>久山徹也(HISAYAMA, Tetsuya)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市不入斗135 Chiba, (JP)</p> <p>三宅裕一(MIYAKE, Yuichi)[JP/JP] 〒465 愛知県名古屋市中東区八前3-204 Aichi, (JP)</p> <p>西尾武純(NISHIO, Takayoshi)[JP/JP] 〒444-21 愛知県岡崎市細川町上大針55-39 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND PRODUCTS OF INJECTION MOLDING THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 熱可塑性樹脂組成物およびその射出成形体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A thermoplastic resin composition which is composed mainly of a crystalline polypropylene and, with respect to the properties, can satisfy the impact strength and rigidity required of materials of automobile interior furnishings and, as compared with conventional ethylene-propylene copolymer rubber compositions, has a higher fluidity and a better balance between the impact strength and the rigidity and, with respect to injection moldability, has a short molding cycle and a good surface quality; and products of injection molding thereof, particularly for use as automobile interior furnishings. The composition comprises a particular crystalline polypropylene (A), at least one member selected among particular ethylene-butene-1 copolymer rubbers (B), particular ethylene-propylene copolymer rubbers (C) and particular rubbers (D) containing vinyl aromatic compounds, talc (E), and, if necessary, a fibrous magnesium oxysulfate (F) in particular proportions, and has a melt flow index (JIS K-6758, at 230 °C) of 25 to 35 g/10 min and a bending modulus of elasticity at 23 °C of not less than 20000 kg/cm². The crystalline polypropylene (A) is the following one (i or ii). i) A crystalline ethylene-propylene copolymer wherein a propylene homopolymer portion as a first segment has a Q value, which is the ratio of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn) as measured by gel permeation chromatography (GPC), of 3 to 5, an isotactic pentad fraction of not less than 0.98 as determined by ¹³C-NMR spectrometry, and an intrinsic viscosity of 0.9 to 1.1 dl/g as measured in tetralin at 135 °C and an ethylene-propylene random copolymer portion as a second segment has an intrinsic viscosity of 4.5 to 5.5 dl/g as measured in tetralin at 135 °C and a wt.% ratio of ethylene to propylene of 25:75 to 35:65. ii) A mixture of the crystalline ethylene-propylene block copolymer (i) with a particular crystalline propylene homopolymer.</p>		

(57) 要約

本発明に依れば結晶性ポリプロピレンを主体として用い、物性の点においては自動車内装用材料として要求される衝撃強度および剛性度を満足し、かつ、従来用いられているエチレン-プロピレン共重合体ゴム組成物に比べハイフローかつ衝撃強度と剛性のバランスが良好であり、射出成形加工性の点においては、成形サイクルが短かく、かつ面品質の良好である熱可塑性樹脂組成物、およびその組成物を用いた射出成形体、特に自動車内装用射出成形体を提供される。

上記熱可塑性組成物は特定の結晶性ポリプロピレン(A)と、特定のエチレン-ブテン-1共重合体ゴム(B)、特定のエチレン-プロピレン共重合体ゴム(C)、特定のビニル芳香族化合物含有ゴム(D)のうち少なくとも1種以上と、タルク(E)と、必要に応じ繊維状マグネシウムオキシサルフェート(E)を特定の割合で含有し、メルトフローインデックス(JIS-K-6758、230℃)が25~35g/10minであり、23℃における曲げ弾性率が20000kg/cm²以上を有する。

ここで結晶性ポリプロピレン(A)は、次の(i)または(ii)である。

(i) 第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)比であるQ値が3~5、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1dl/gであり、第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.5~5.5dl/g、エチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量%比である結晶性エチレン-プロピレンコポリマー

(ii) 上記(i)の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーと特定の結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ共和国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
		LK	スリランカ				

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物およびその射出成形体

5 技術分野

本発明は、物性の点においては剛性、耐衝撃性に優れ、射出成形加工性の点においては、短い成形サイクルを有し、フローマーク、ウェルドラインの発生や面歪みがないなど面品質に特長を有する熱可塑性樹脂組成物および射出成形方法により成形した寸法安定性の優れた射出成形体、特に自動車内装用材料に関するものである。

さらに詳しくは、特定の結晶性ポリプロピレンを主体とし、物性の点においては剛性と耐衝撃性に優れ、また射出成形加工性の点においては成形サイクルが短かく面品質に優れた熱可塑性樹脂組成物、およびこれを射出成形方法により成形した寸法安定性の優れた射出成形体、特に自動車内装用射出成形体に関するものである。

背景技術

結晶性エチレンープロピレンコポリマー／エチレンープロピレン共重合体ゴム／タルクの組成物（エチレンープロピレン共重合体ゴム系組成物と略称する。）は、安価であること、成形性が良好であることなどの理由により、自動車内装用材料として幅広く用いられている。エチレンープロピレン共重合体ゴム系樹脂組成物は通常射出成形加工方法により自動車内装用材料に成形される。その射出成形加工性に関して第1に、生産性を上げるために、本組成物の成形サイクルが短縮されること、第2は本組成物が射出成形によりフローマークおよびウェルドラインの発生がなくかつ面歪みのない優れた面品質を有する内装用成形品を与えること等が要求されている。

しかし、従来のエチレンープロピレン共重合体ゴム系組成物は、単純にその流動性を上げると射出成形において面品質は改良されるが、内装用材料として要求される衝撃強度が満足されず、充填時間は短縮されるものの可塑性時間が長くなるため成形サイクルタイムは、結果的に短縮されないという問題点を有している。

発明の開示

かかる状況において本発明は、結晶性ポリプロピレンを主体として用い、物性の点においては内装用材料として要求される衝撃強度および剛性度を満足し、かつ、従来用いられているエチレン-プロピレン共重合体ゴム組成物に比べハイフ
5 ローかつ衝撃強度と剛性のバランスが良好であり、射出成形加工性の点においては、成形サイクルが短かく、かつ面品質の良好である熱可塑性樹脂組成物、さらにその組成物を用いた射出成形体、特に自動車内装用射出成形体を提供することを目的とする。

本発明は、結晶性ポリプロピレン (A)、エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム
10 (B)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C)、ビニル芳香族化合物含有ゴム (D) (上記 (B)、(C)、(D) のうち少なくとも1種以上を用いる。) タルク (E)、及び、繊維状マグネシウムオキシサルフェート (F) を含有する熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物を射出成形方法により成形してなる射出成形体に係るものである。

15 即ち、本発明は、

(1) 下記 (i) 又は (i i) から選ばれた結晶性ポリプロピレン (A) : 57
〜71 重量%、

(i) 第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) 比であるQ値が3〜5、 ^{13}C -NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9〜1.1 dl/gであり、第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.5
20 〜5.5 dl/g、エチレン/プロピレンの割合が25/75〜35/65重量
25 %比である結晶性エチレン-プロピレンコポリマー

(i i) (i) の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーとGPC法によるQ値が3〜5、 ^{13}C -NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9〜1.1 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物

(2) 下記 (B)、(C) 及び (D) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の
ゴム成分：14～18重量%、

下記エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム (B)：0～5重量%、

GPC法によるQ値が2.7以下、ブテン-1 含量が15～20重量%、70℃

5 キシレン中で測定した極限粘度が1.1～2.1 dl/gでありかつ100℃でのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が7～90のエチレン-ブテン-1 共重合体ゴム、

下記エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C)：0～5重量%、

GPC法によるQ値が2.7以下、プロピレン含量が20～30重量%、70℃

10 キシレン中で測定した極限粘度が1.8～2.2 dl/gでありかつ100℃でのムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が35～100のエチレン-プロピレン共重合体ゴム

下記ビニル芳香族化合物含有ゴム (D)：10～18重量%、

オレフィン系共重合体ゴムもしくは共役ジエンゴムにビニル芳香族化合物が結合

15 した、ビニル芳香族化合物含量が1～50重量%であり、かつキャピラリーフローテスターにより測定される230℃、剪断速度10 sec⁻¹、における熔融粘度が10⁴以下であり、更に¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が1.55 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーに対しビニル芳香族化合物含有
20 ゴム、10重量%添加したブレンドにおいて、ブレンド前後の結晶性プロピレンホモポリマー部に帰属するガラス転移点 (T_g) の差 (ΔT_g、T_g シフト) が3℃未満である事を特徴とするビニル芳香族化合物含有ゴム、

(3) 平均粒径が4 μm以下のタルク (E)：15～25重量%、

(4) 繊維径0.3～2 μm、平均繊維長が5～50 μmである繊維状マグネシ

25 ウムオキシサルフェート (F)：0～10重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であり、

次式1)～4)

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$$

$$2) 0.20 \leq \{ [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] / 100 \} \leq$$

0. 25

3) $0.1 \leq \{ (A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] \}$

4) $1.5 \leq [(E) + (F)] \leq 2.5$

- 5 〔式中、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)は各成分の重量%を示す。(A)'は結晶性ポリプロピレン(A)中の第2セグメントの重量分率を示す。〕を満足し、

かつ該熱可塑性樹脂組成物のメルトフローインデックス(JIS-K-6758、230℃)が25~35g/10minであり、23℃における曲げ弾性率
10 が20000kg/cm²以上である熱可塑性樹脂組成物およびかかる熱可塑性樹脂組成物から得られる射出成形体、特に自動車内装用成形体に係るものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

- 本発明において結晶性ポリプロピレン(A)とは、第1セグメントとして結晶性プロピレンホモポリマー部分、第2セグメントとしてエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分を有する結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)
15 (ブロックコポリマーと称することがある)またはかかる結晶性エチレン-プロピレンコポリマーと結晶性プロピレンホモポリマーの混合物(ii)を言う。

ここで、結晶性ポリプロピレン(A)が、第1セグメントとして結晶性プロピレンホモポリマー部分、第2セグメントとしてエチレン-プロピレンランダムコ
20 ポリマー部分を有する結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)の場合に要求される物性値、組成等は次の通りである。

即ち、結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)において、第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による分子量分布を表わす重量平均分子量(Mw)/数平均分子
25 量(Mn)比であるQ値は3~5、好ましくは3.5~4.5である。Q値が3未満の場合には流動性が悪化し、Q値が5をこえると射出成形加工時の成形サイクルと面品質の関係において好ましい結果が得られない。

また¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率は0.98、好ましくは0.985以上である。0.98未満では目的の剛性、耐熱性等

を満足することが難しい。

またプロピレンホモポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度は0.9~1.1dl/gである。1.1dl/gをこえると組成物のメルトフローレートが低く、流動性が悪化し、充填時間が長くなるため成形サイクルが長くなるとともに、良好な面品質が得られない。また0.9dl/g未満では物性の点において引張り伸び、衝撃強度が低く、また射出成形性の点において良好な面品質が得られるものの可塑化時間が長くなるため成形サイクルが長くなり好ましい結果が得られない。

第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分のエチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量%比（エチレン含量（C2'）_{EP}では25~35重量%、エチレンとプロピレンの合計を100重量%とする。以下同じ）、さらに好ましくは27/75~32/78重量%比（エチレン含量（C2'）_{EP}では27~32重量%）である。エチレン含量が25重量%未満または35重量%をこえると、組成物の耐衝撃性に関して好ましい結果が得られない。またエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の極限粘度 $[\eta]_{EP}$ は好ましくは4.5~5.5dl/g、さらに好ましくは4.8~5.3dl/gである。4.5dl/g未満では射出成形加工時にフローマークが発生し、5.5dl/gをこえるとブツ部が発生し、面品質の点において好ましい結果が得られない。

20 結晶性ポリプロピレン（A）が、上記結晶性エチレン-プロピレンコポリマー（i）と結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物（ii）の場合に要求される結晶性プロピレンホモポリマーの物性値、組成等は次の通りである。

即ち、上記結晶性エチレン-プロピレンコポリマー（i）と同じく、（GPC）法による分子量分布を表わす重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn）比であるQ値は3~5であり、¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率は0.98以上である。またプロピレンホモポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度は0.9~1.1dl/gである。

次に、上記諸物性の測定方法について説明する。アイソタクチック・ペンタッド分率とは、A. ZambelliらによってMacromolecules,

6, 925 (1973) に発表されている方法、すなわち¹³C-NMRを使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖、換言すればプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、NMR吸収ピーク
5 の帰属に関しては、その後発刊された *Macromolecules*, 8, 687 (1975) に基づいて行うものである。

また、エチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の全体のブロックコポリマーに対する重量比率Xは、結晶性プロピレンホモポリマー部分と全体のブロックコポリマーの各々の結晶融解熱量を測定することにより次式から計算で求める
10 ことができる。

$$X = 1 - (\Delta H_f)_T / (\Delta H_f)_P$$

$(\Delta H_f)_T$: 全体のブロックコポリマーの融解熱量 (cal/g)

$(\Delta H_f)_P$: 結晶性プロピレンホモポリマー部分の融解熱量 (cal/g)

エチレン-プロピレンランダムコポリマー部分のエチレン含量は、赤外線吸収
15 スペクトル法により全体のブロックコポリマー中のエチレン含量を重量%で測定し次式から計算で求めることができる。

$$(C2')_{EP} = (C2')_T / X$$

$(C2')_T$: 全体のブロックコポリマーのエチレン含量 (重量%)

$(C2')_{EP}$: エチレン-プロピレンランダムコポリマー部分のエチレン含量
20 (重量%)

さらに、エチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン溶液中での極限粘度 $[\eta]_{EP}$ は、結晶性ホモポリマー部分と全体のブロックコポリマーの各々の極限粘度を測定することにより次式から計算で求めることができる。

$$[\eta]_{EP} = [\eta]_T / X - (1/X - 1) [\eta]_P$$

$[\eta]_P$: 結晶性プロピレンホモポリマー部分の極限粘度 (dl/g)

$[\eta]_T$: 全体のブロックコポリマーの極限粘度 (dl/g)

耐衝撃性が特に要求される用途に用いられる場合、結晶性ポリプロピレンは第1工程で重合された第1セグメントである結晶性プロピレンホモポリマー部分と

第2工程で重合された第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分からなる結晶性エチレン-プロピレンコポリマー(i)を用いることが好ましい。

該コポリマーはスラリー重合法および気相重合法等によって製造が可能である。

- 5 特に高い耐衝撃性が要求される用途に用いられる場合、第2セグメント量を多くすることが必要であり気相重合法によって好適に製造される。

該気相重合法による高耐衝撃性ポリプロピレンは、例えば、特開昭61-287917号公報に例示の方法で製造することが可能である。

- 10 スラリー重合法では第2セグメント量は10~30重量%、気相重合法では10~70重量%の範囲で好適に製造される。

気相重合法において更に、第2セグメント量の多い結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーは特開平1-98604号に例示の方法で製造が可能であり、超高耐衝撃性の要求される用途に好適に用いられる。

- 15 本発明において用いられるエチレン-プロピレンコポリマー(i)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよびアルミニウム化合物を必須成分として含有する固体触媒系の存在下にモノマーを二段階で反応させて得られるが、触媒系は(a)三価のチタン化合物含有固体触媒成分(三塩化チタンとマグネシウムとの複合体)、(b)有機アルミニウム化合物、(c)電子供与性化合物からなる触媒系が好ましい。

- 20 この触媒系の製造方法は、例えば、特開昭61-218606号公報、特開平1-319508等に詳しく記載されている。

- 25 即ち、(a) Si-O結合を有するケイ素化合物およびエステル化合物の共存下に一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$ 。(R¹は炭素数1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、nは0<n≤4)で表わされるチタン化合物を、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物とエーテル化合物と四塩化チタンとで処理して得られる三価のチタン化合物含有固体触媒成分、(b)有機アルミニウム化合物、および(c)電子供与性化合物よりなる触媒系である。

上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、チタン化合物は、上記一般式で表わされるものであるが、R¹は炭素数2~18のアルキル基および炭素数6~

18のアリール基が好ましい。Xで表されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示でき、この中で、特に塩素が好ましい。

上記一般式で表されるチタン化合物のnの値としては、 $0 < n \leq 4$ 、好ましくは、 $2 \leq n \leq 4$ 、特に好ましくは、 $n = 4$ である。

5 上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記の一般式 $Si(OR^2)_m R^{3,4-m}$ 、

$R^4(R^{5,2}SiO)_p SiR^6$ または $(R^{7,2}SiO)_q$ 、(R^2 は炭素数1~20の炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は炭素数が1~20の炭化水素基又は水素原子、mは $0 < m \leq 4$ 、pは1~1000の整数、qは2~1000の整数である。)で表されるものである。

有機ケイ素化合物の具体例として、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、シクロヘキシル・エチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が例示され、これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは、
15 一般式 $Si(OR^2)_m R^{3,4-m}$ で表されるアルコキシシラン化合物であり、好ましくはこの式中、 $1 \leq m \leq 4$ であり、特に $m = 4$ のテトラアルコキシシラン化合物が好ましい。

上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、有機マグネシウム化合物としては、マグネシウム-炭素結合を含有する任意の型の有機マグネシウム化合物が使用できる。特に一般式 $R^8 Mg X$ (R^8 は炭素数1~20の炭化水素基、Xはハ
20 ロゲン)で表わされるグリニヤール化合物及び一般式 $R^9 R^{10} Mg$ (R^9 、 R^{10} は炭素数1~20の炭化水素基)で表わされるジアルキルマグネシウム化合物またはジアリールマグネシウム化合物が好適に使用される。ここで R^9 、 R^{10} は同一でも異なってもよい。

25 上記固体触媒成分(a)の合成に用いられる、エステル化合物としては、脂肪族カルボン酸エステル、オレフィンカルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル等のモノ及び多価のカルボン酸エステルが挙げられる。これらのエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等のオレフィンカルボン酸エステル及びフタル酸エステルが好ましく特に

フタル酸のジエステルが好ましい。

また、エーテル化合物としては、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、メチル-*n*-ブチルエーテル等のジアルキルエーテルが好ましく、特にジ-*n*-ブチルエ
5 ーテル、ジイソアミルエーテルが好ましい。

上記固体触媒成分 (a) は、有機ケイ素化合物およびエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理したのち、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物で処理する、またはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理して合成
10 される。これらの合成反応は、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

還元反応温度は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは、 $-25^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。

上記 (b) 成分の有機アルミニウム化合物は、少なくとも分子内に一個のアル
15 ミー炭素結合を有し、一般式 $\text{R}^{11} \text{AlY}_3$ 、 $\text{R}^{12} \text{R}^{13} \text{Al}-\text{O}-\text{AlR}^{14} \text{R}^{15}$ ($\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ は炭素数が $1 \sim 20$ 個の炭化水素基、Y ハロゲン、水素またはアルコキシ基を表し、 r は $2 \leq r \leq 3$ である) で表されるものである。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド等のジ
20 アルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示される。

これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリア
25 ルキルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モル当たり通常 $0.5 \sim 1000$ モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に $1 \sim 600$ モルの範囲が好ましい。

上記(c)成分の電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体、アンモニア類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等を挙げることができる。これらの電子供与体のうち好ましくは無機酸のエステル類およびエーテル類が用いられる。

(b)成分のアルミニウム化合物と、(a)成分のチタン化合物とマグネシウム化合物の複合体との比率はモル比で3/1~20/1の範囲で選ぶことができる。またSi-O結合を有するシラン化合物と、チタン化合物とマグネシウム化合物の複合体との比率はモル比で1/10~1/2の範囲で選ぶことができる。

本発明におけるエチレン-ブテン-1共重合体ゴム(B)は、エチレンとブテン-1のランダム共重合体ゴムのことであり、市販されている。エチレン-ブテン-1共重合体ゴム中のブテン-1含量は15~20重量%、好ましくは16~19重量%、さらに好ましくは17~18重量%である。15重量%未満では、耐衝撃性に関して好ましい結果が得られず、20重量%を超えると剛性に関して好ましい結果が得られない。

エチレン-ブテン-1共重合体ゴムのGPC法によるQ値は2.7以下、好ましくは2.5以下、70℃キシレン溶液での極限粘度は1.1~2.1dl/gかつ100℃でムーニー粘度(ML₁₊₁, 100℃)が7~90であり、好ましくは各々1.2~2.0dl/gかつ10~80である。Q値が2.7をこえると剛性が低くなり好ましくない。70℃キシレン中で測定した極限粘度が1.1dl/g未満でかつ100℃でのムーニー粘度(ML₁₊₁, 100℃)が7未満では剛性および衝撃強度に関して好ましい結果が得られず、また各々2.0dl/gあるいは90を超えると結晶性ポリプロピレン(A)との分散が悪く衝撃強度に関して好ましい結果が得られない。

本発明におけるエチレン-プロピレン共重合体ゴム(C)は、エチレンとプロピレンのランダム共重合体ゴムもしくはエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムのことであり、市販されている。エチレン-プロピレン共重合体ゴム中のプロピレン含量は20~30重量%、好ましくは22~28重量%である。

20 重量%未満では衝撃強度に関して好ましい結果が得られず30重量%をこえると剛性に関して好ましい結果が得られない。共重合体ゴム中の非共役ジエン含量を7重量%以下とする事が好ましい。非共役ジエン含量が7重量%を超えると、混練の際ゲル化を起こす為、好ましくない。

- 5 エチレン-プロピレン共重合体ゴムのGPC法によるQ値は2.7以下、好ましくは2.5以下、70℃キシレン溶液での極限粘度は1.8~2.2dl/g、かつ100℃でのムーニー粘度(MLV₁₊₁, 100℃)が35~100であり、好ましくは各々1.9~2.1dl/g、50~90である。

- Q値が2.7をこえると剛性が低くなり好ましくない。70℃キシレン溶液で
10 の極限粘度が1.8dl/g未満で、かつ100℃でのムーニー粘度(MLV₁₊₁, 100℃)が35未満では剛性および衝撃強度に関して好ましい結果が得られず、また各々2.2dl/g、100をこえると結晶性ポリプロピレン(A)との分散が悪く衝撃強度に関して好ましい結果が得られない。

- 本発明におけるビニル芳香族化合物含有ゴム(D)は、オレフィン系共重合体
15 ゴムもしくは共役ジエンゴムに対し、重合、反応等によりビニル芳香族化合物が結合しているゴム、例えば、スチレン-ブタジエン系ゴム(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレン系ゴム(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン系ゴム(SIS)等のブロック、ランダムコポリマーまたはこれらのゴム成分を水添したブロック、ランダムコポリマー等を挙げることができる。また、エチレン
20 -プロピレン-非共役ジエン系ゴム(EPDM)にスチレン等のビニル芳香族化合物を反応させたゴムもまた好適に使用できる。

- ビニル芳香族化合物含有ゴム中のビニル芳香族化合物含量は1~50重量%、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%であり、かつキャピラリーフローテスターにより測定される230℃、剪断速度10sec⁻¹、
25 における熔融粘度が10⁴以下であり、更に¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が1.55dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーに対しビニル芳香族化合物含有ゴムを10重量%添加したブレンドにおいて、ブレンド前後の結晶性プロピレンホモポリマー部に帰属するガラス転移点(Tg)の差(ΔTg、

T_g シフト) が 3℃未満である事を特徴とするビニル芳香族化合物含有ゴムである。

T_g シフトが 3℃以上では組成物中のポリプロピレンホモポリマー部に相溶し剛性を低下させ、熔融粘度が 10⁴ より高いと組成物の流動性が低下するばかりでなく分散不良となり、衝撃強度まで低下させる。

本発明において、最終組成物中のエチレン-ブテン-1 共重合体ゴム (B)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C) およびビニル芳香族化合物含有ゴム (D) は、少なくとも 1 種以上用いる必要がある。

最終組成物に対する上記 (B) ~ (D) の合計含有量としては、14~18 重量%である。さらに (A) の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマーの第 2 セグメント量を含めた場合 $[(A) \times (A)' + (B) \sim (D)]$ は、次の式を満足することが必要である。

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$$

$$2) 0.20 \leq \{ [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] / 100 \} \leq 0.25$$

$$3) 0.1 \leq \{ (A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] \}$$

これらの下限値未満では衝撃強度について好ましい結果が得られず、またこれらの上限値を超えると組成物の流動性が低下する。

本発明で使用するタルク (E) の平均粒子径は、4 μm 以下で、好ましくは 3 μm 以下である。4 μm より大きいものは衝撃強度の低下が大きく、光沢等の外観も悪くなる。タルクは無処理のまま使用しても良いがポリプロピレン系樹脂との界面接着性を向上させ、また分散性を向上させる目的で通常知られている各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸塩類あるいは他の界面活性剤で表面を処理したものを使用することができる。

ここでタルクの平均粒子径とは遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて水、アルコール等の分散媒中に懸濁させて測定した篩下法の積分分布曲線から求めた 50% 相当粒子径 D₅₀ のことを意味する。

本発明で使用する繊維状マグネシウムオキシサルフェート (F) は、平均繊維長は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、平均繊維径は $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

最終組成物の具体的な物性値として、メルトフローインデックス (JIS-K 5-6758、 230°C 、 2.16 kg 荷重) が $25 \sim 35 \text{ g}/10 \text{ min}$ であり、剛性度は 23°C の曲げ弾性率が $20000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上であることが必要である。

更には、衝撃強度は 23°C でのアイゾット衝撃強度 (ノッチ付) が $25 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ 以上で、かつ脆化温度が 0°C 以下であることが望ましい。

- 10 上記 (E) および (F) 成分の含有割合は式 4) $15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$ を満足する必要がある。これらの範囲外では熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が劣り、また上限を越えるとその流動性、成形品の外観が悪くなるので好ましくない。

- 本発明の目的とする熱可塑性樹脂組成物は、使用する各成分の構造を上記の様
15 に特定化し、各成分の配合割合と特定範囲に限定して初めて得ることができる。

- 本発明の組成物は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、熱ロールなどの混練機を用いて製造することができる。各成分の混合は同時に行なってもよく、また分割して行なってもよい。分割添加の方法として、結晶性ポリプロピレンとタルクを混練した後、エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム、エチレン-ブ
20 ロピレン共重合体ゴムおよびビニル芳香族化合物含有ゴム (以下あわせてゴムと略称する。) を添加する方法や、予め結晶性ポリプロピレンにタルクを高濃度に混練してマスターバッチとし、それを別途結晶性ポリプロピレンやゴム等で希釈しながら混練する方法がある。さらに分割添加の第 2 の方法として、結晶性ポリ
25 プロピレンとゴムを混練した後、タルクを添加し混練する方法や、予め結晶性ポリプロピレンにゴムを高濃度に混練してマスターバッチとし、それに結晶性ポリプロピレン、タルクを添加し混練する方法がある。分割添加の第 3 の方法として、予め結晶性ポリプロピレンとタルク、結晶性ポリプロピレンとゴムをそれぞれ混練しておき、最後にそれらを合わせて混練する方法である。混練に必要な温度は $170 \sim 250^\circ\text{C}$ であり、時間は $1 \sim 20$ 分である。

さらに、これらの混練機においてこれらの基本成分以外に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、銅害防止剤、難燃剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、造核剤、気泡防止剤、架橋剤等の添加剤を配合することができる。

尚、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、一般の採用されている射出成形方法により射出成形体にすることができる。特に、ドアトリムやピラー、インストルメンタルパネル等の自動車用射出成形体として好適に使用される。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明は要旨を逸脱しない限りこれら実施例に限定されるものではない。

10 次に実施例における物性値の測定法を以下に示す。

(1) メルトフローインデックス

J I S - K - 6 7 5 8 に規定された方法による。測定温度は 2 3 0 ° C であり荷重はことわりのない限り 2 . 1 6 k g で測定する。

(2) 曲げ試験

15 J I S - K - 7 2 0 3 に規定された方法による。射出成形により成形された試験片を用いる。試験片の厚みは 6 . 4 m m であり、スパン長さ 1 0 0 m m 、荷重速度 2 . 0 m m / m i n の条件で曲げ弾性率および曲げ強度を評価する。測定温度はことわりのない限り 2 3 ° C である。

(3) アイゾット衝撃強度

20 J I S - K - 7 1 1 0 に規定された方法による。射出成形により成形された試験片を用いる。試験片の厚みは 6 . 4 m m であり、成形の後にノッチ加工されたノッチ付きの衝撃強度を評価する。測定温度はことわりのない限り 2 3 ° C である。それ以外の温度の場合は所定温度の恒温槽で 2 時間状態調整をした後に測定を行う。

25 (4) 脆化温度 (B . P)

J I S - K - 6 7 5 8 に規定された方法による。射出成形により成形された 2 5 × 1 5 0 × 2 m m の平板から所定の 6 . 3 × 3 8 × 2 m m の試験片を打抜き抜き、所定の方法で評価を行う。

(5) 加熱変形温度 (H D T)

JIS-K-7207に規定された方法による。ファイバーストレスは18.6 kg/cm²で測定する。

(6) ムーニー粘度

JIS-K-6300に規定された方法により測定した。測定温度は100℃である。

(7) エチレン含量、プロピレン含量、ブテン-1含量

プレスシートを作製し測定した赤外吸収スペクトルに現れるエチレン含量またはプロピレン含量についてはメチル基(-CH₃)およびメチレン基

(-CH₂-)の特性吸収の吸光度を用いて、ブテン-1含量についてはエチル基の特性吸収の吸光度を用いて、検量線法により求めた。

(8) 極限粘度

ウベローデ型粘度計を用いて濃度0.1、0.2および0.5 g/dlの3点について還元粘度を測定した。極限粘度は、「高分子溶液、高分子実験学11」

(1982年共立出版株式会社刊)第491頁に記載の計算方法すなわち、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって求めた。

結晶性ポリプロピレンについては、溶媒としてテトラリンを溶媒として用い、温度135℃で評価した。エチレン-ブテン-1共重合体ゴムおよびエチレン-プロピレン共重合体ゴムについては、溶媒としてキシレンを用い、温度70℃で評価した。

(9) 分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、以下に示す条件で行った。

(a) 結晶性ポリプロピレン

GPC: Waters社製 150C型

25 カラム: 昭和電工社製 Shodex 80 MA 2本

サンプル量: 300 μl (ポリマー濃度0.2 wt%)

流量: 1 ml/min

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン

東ソー社製の標準ポリスチレンを用いて溶出体積と分子量の検量線を作成した。検量線を用いて検体のポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量を求め分子量分布の尺度としてQ値＝重量平均分子量／数平均分子量を求めた。

(b) エチレン－ブテン－1共重合体ゴム、エチレン－プロピレン共重合体ゴム

5 GPC: Waters社製 150C型

カラム: 昭和電工社製 Shodex 80 MA 1本

サンプル量: 300 μ l (ポリマー濃度 0.2 wt %)

流量: 1 ml/min

温度: 145 $^{\circ}$ C

10 溶媒: o-ジクロロベンゼン

東ソー社製の標準ポリスチレンを用いて溶出体積と分子量の検量線を作成した。検量線を用いて検体のポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量を求め分子量分布の尺度としてQ値＝重量平均分子量／数平均分子量を求めた。

(10) ガラス転移点 (T_g) 及び T_g シフト

15 固体粘弾性測定装置により測定し、以下に示す条件で行った。

固体粘弾性測定装置: セイコー電子工業社製スペクトロメーターSD5600

周波数: 5 Hz

測定温度: -150 $^{\circ}$ C ~ 80 $^{\circ}$ C

ガラス転移点: 損失弾性率の温度分散測定から得られる吸収ピークより求めた。

20 T_g シフト: 13 C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98及び135 $^{\circ}$ Cテトラリン中で測定した極限粘度が1.55 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーに対し、各種ゴム10重量%添加後、小型熱ロールにより180 $^{\circ}$ Cで溶融混練ブレンドし、ブレンド前後の結晶性プロピレンホモポリマー部に帰属するガラス転移点 (T_g) の差 (ΔT_g) を求めた。

25 (11) 溶融粘度

キャピラリーフローテスターにより側定し、以下に示す条件Rで行った。

キャピラリーフローテスター: 東洋精機製作所製キャピログラフ1B

測定温度: 230 $^{\circ}$ C

剪断速度: 10 s e c^{-1}

オリフィスの長さ (L) と直径 (D) の比率 (L/D) : 20

上記 (2)、(3)、(4) および (5) の物性評価用試験片は、特にことわりのない限り次の射出成形条件下で作製した。組成物を熱風乾燥器で 120℃で 2 時間乾燥後、東芝機械製 IS150E-V 型射出成形機を用い成形温度 220℃、金型冷却温度 50℃、射出時間 15 sec、冷却時間 30 sec で射出成形を行った。

以下の組成物は特にことわりのない限り次のような条件で製造した。各成分の所定量を計量し、ヘンシェルミキサーおよびタンブラーで均一に予備混合した後、二軸混練押出機 (日本製鋼所社製 TEX44SS 30BW-2V 型) にて押出
10 量 50 kg/hr、スクリュウ回転数 350 rpm、ベント吸引下で行った。スクリュウは三条タイプのローターとニーディングディスクを混練ゾーン 2 ケ所、各々第 1 フィード口、第 2 フィード口の次のゾーンに配置して構成した。

実施例 1～5、比較例 1～4

表 1 に示す各種材料を表 2 に示す配合にて混練し、所定の条件で試験片を射出
15 成形した。物性評価結果を表 3 に示す。

本発明の実施例は比較例に比べ剛性、アイゾット衝撃強度、脆化温度などの物性においてバランスよく優れている。

実施例の結晶性エチレン-プロピレンブロックコポリマー (BC-1, BC-2) は、下記の方法にて製造した。

20 (固体触媒成分の製造)

特開平 1-319508 号の実施例 1 の方法に準じて次の方法で合成した。

(1) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた 200 リットルの反応容器を N₂ で置換した後、ヘキサン 80 リットル、テトラブトキシチタン 2.23 リットル (2.23 kg、
25 6.55 モル)、フタル酸ジイソブチル 0.75 リットル (0.78 kg、2.8 モル) およびテトラエトキシシラン 22.1 リットル、(20.6 kg、98.9 モル) を投入し、均一溶液とした。次に、濃度 2.1 モル/リットルのブチルマグネシウムクロリドのジブチルエーテル溶液 51 リットルを反応容器内の温度を 5℃に保ちながら、5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温でさらに

1時間攪拌した後室温で固液分離し、固体部分をトルエン70リットルで3回洗浄を繰り返した後、スラリー濃度を0.2kg/リットルになるようにトルエンを加えた。

固体生成物スラリーの一部をサンプリングし、組成分析を行ったところ固体生成物中にはチタン原子が1.7重量%、フタル酸エステルが0.1重量%、エトキシ基が32.7重量%、ブトキシ基が3.5重量%含有されていた。

(2) エステル処理固体の合成

200リットルの反応容器をN₂で置換した後、上記(1)で得られた固体生成物を含むスラリーにフタル酸ジイソブチル13.26kg(47.6mol)を加え、95℃で30分反応を行った。反応後、固液分離し、固体部分をトルエン70リットルで2回洗浄を行った。

(3) 固体触媒成分の合成(活性化処理)

上記(2)での洗浄終了後、反応容器にトルエン、フタル酸ジイソブチル0.87kg(3.13mol)、ブチルエーテル1.16kg(8.9mol)、および四塩化チタン30リットル(274mol)を加え、105℃で3時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、固体部分を同温度でトルエン90リットルで2回洗浄を行った。次いで、該固体部分にトルエン、ブチルエーテル1.16kg(8.9mol)、および四塩化チタン15リットル(137mol)を加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離した後、固体部分を同温度でトルエン90リットルで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン70リットルで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒成分11.4kgを得た。

(BC-1の製造)

内容積5.5m³の攪拌機及びジャケット付きのSUS製反応器をプロピレンで十分置換したのち、n-ヘプタン2.5m³、トリエチルアルミニウム10mol及びシクロヘキシルエチルジメトキシシラン1.5molを供給し、さらに内温を20~40℃、圧力をプロピレンで0.5kg/cm²Gに調整し、上記の固体触媒成分0.12kgを供給する。次いで、ジャケットに温水を通水し該反応器の内温を75℃に昇温したのちプロピレン及び水素で反応圧力を8kg/cm²Gに昇圧し重合を開始した。反応温度75℃で反応圧力8kg/cm²G

を保つようにプロピレンを連続的に供給し、気相部の水素濃度を4.0%に保つように供給しながら結晶性ポリプロピレン部分（以下P部と省略する）の重合を継続した。プロピレン供給量の積算量が1080kgに達した時点でプロピレン及び水素の供給を停止し、反応器内の未反応モノマーを脱ガスして除き、反応器

5 内圧力を0.5kg/cm²Gまで降圧すると共に、反応器内温度を60℃に調整した。

P部のポリマーを約100gサンプリングし分析した結果、極限粘度 $[\eta]_P$ は0.94dl/gであり、GPCにより求めた分子量の比 M_w/M_n は4.1、20℃キシレン可溶分は0.85重量%であった。

10 引き続き、P部の存在下にプロピレン及びエチレンにより反応圧力を3kg/cm²Gに昇圧しエチレン-プロピレン共重合部（以下EP部と省略する）の重合を開始し、反応温度60℃で反応圧力を3kg/cm²Gに保つようにプロピレン/エチレン=3/1（重量比）の混合ガスを連続的に供給し、気相部の水素濃度が0.01%に保たれるように調整しながらEP部の重合を継続した。

15 プロピレン/エチレン混合ガスの供給積算量が188kgに達した時点でモノマーの供給を停止し、反応器内のポリマースラリーの全量を失活槽へ導きブチルアルコールで失活処理を行った後、該ポリマースラリーを遠心分離することにより固体ポリマーを回収し、ドライヤーにて乾燥して粉末状白色パウダー960kgを得た。得られたポリマー全体の極限粘度 $[\eta]_T$ は1.52dl/gであり、エチレン含量は4.2重量%であった。又、P部とEP部の重合比は、結晶融解熱量の測定結果より計算し重量比で83.7/16.3であった。したがってEP部におけるポリマー中のエチレン含量は26重量%であり、EP部の極限

20 粘度 $[\eta]_{EP}$ は4.5dl/gであった。

得られたエチレン-プロピレンブロック共重合体100重量部に、安定剤としてステアリン酸カルシウム0.15重量部、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（商品名スミライザーBHT、住友化学工業（株）製）0.1重量部、テトラキス〔メチレン-3（3',5'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（商品名イルガノックス1010、チバ・ガイギー社製）0.05重量部を添加して、連続二軸混練機を用いてペレット化した

25

のち射出成形によって試験片を作成して物性を測定した。

評価結果を表 3 に示した。剛性、衝撃強度、及び流動性が良好であった。

(BC-2 の製造)

5 P部の $[\eta]_P$ を所定の値とするためその重合時反応器内気相部の水素濃度を
30%とし、EP部の $[\eta]_{EP}$ およびEP部のエチレン含量を所定の値とするた
めにその重合時気相部の水素濃度を0.25%、プロピレン/エチレンの混合ガ
スの重量比を1/3.5とした以外は、BC-1と同様に実施した。

表 1

	P 部			E P 部			
サンプル	Q 値	$[\eta]^*$ (dl/g)	アイソキヤク ベンゾレン	$(\eta)^{**}$ (dl/g)	含量1 (%)	含量2 (%)	
ポリプロピレン	BC-1	4.1	0.94	0.982	4.5	16.3	26
	BC-2	4.2	1.01	0.972	4.0	17.8	47
	PP-1	4.0	0.97	0.980	--	--	--
ゴ	サンプル	Q 値	ML ¹⁰⁰ ℃	$[\eta]$ (dl/g)	モノマー含量 (wt %)		
	EBR	2.0	14	1.6	17		
	EPR	2.1	36	1.7	22		
ム	サンプル	MI (g/10分)	スチレン含量 (wt %)	キャピラリーフローメーター による値 (poise)	Tgシフト (°C)		
	SEBS-1	8	13	8.8×10^3	2.2		
	SEBS-2	--	29	1.6×10^4	1.8		
	HSBR	8	10	2.8×10^4	6.3		

BC : エチレン-プロピレンコポリマー P部: BCのプロピレンホモポリマー部分
 PP : プロピレンホモポリマー EP部: BCのエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分
 EPR : エチレン-プロピレン共重合体ゴム 含量1: BCにおけるEP部の含量
 EBR : エチレン-ブテン-1共重合体ゴム 含量2: EP部におけるエチレン含量
 SEBS : スチレン-エチレン/ブテン-1-スチレンブロックコポリマー
 HSBR : 水添スチレン-ブタジエンランダムコポリマー

表 2

	組 成 (w t %)									
	BC-1	BC-2	PP-1	EBR	EPR	SEBS-1	SEBS-2	HSBR	TALC	WHISKER
実施例-1	49	--	18	4	--	10	--	--	19	--
実施例-2	49	--	18	--	4	10	--	--	19	--
実施例-3	49	--	18	--	--	14	--	--	19	--
実施例-4	49	--	18	2	--	12	--	--	14	5
比較例-1	--	47	20	4	--	10	--	--	19	--
比較例-2	49	--	18	--	4	--	10	--	19	--
比較例-3	49	--	18	--	4	--	--	10	19	--
比較例-4	49	--	18	10	--	4	--	--	19	--
比較例-5	49	--	18	--	10	4	--	--	19	--

TALC : タルク

WHISKER : 繊維状マグネシウムオキシサルフェート

表 3

	M I	曲げ弾性率 kg/cm ²	I Z O D 衝撃強度		H D T	B. P.
			23℃	-30℃		
単 位	g/10 分	kg/cm ²	kg·cm/cm		℃	℃
実施例-1	30	23200	30	36	77	-1
実施例-2	32	22800	27	34	76	-2
実施例-3	33	21900	35	38	75	-7
実施例-4	31	22700	34	37	78	-5
比較例-1	29	22200	19	36	76	-6
比較例-2	25	22500	17	35	77	-4
比較例-3	29	16700	24	21	66	-4
比較例-4	26	22300	19	34	76	+2
比較例-5	27	22000	17	29	75	+7

産業上の利用可能性

- 本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、流動性、剛性、衝撃強度、射出成形加工性に優れ、また成形品の外観、例えば、フローマーク、ウェルドラインおよび面歪み等に優れている。この熱可塑性樹脂組成物は通常の加工法、たとえば射出成形、押出成形、プレス成形法によって容易に成形体、フィルム、シートなどに加工できる。中でも射出成形方法は、該熱可塑性樹脂組成物に良好な寸法安定性を付与するという意味で最も好ましい成形方法であり、特に車体との取付け精度、特に自動車内装材用途に好適に用いられる。

請求の範囲

1. (1) 下記 (i) 又は (i i) から選ばれた結晶性ポリプロピレン (A) :
57~71重量%、
- 5 (i) 第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) 比であるQ値が3~5、 ^{13}C -NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gであり、第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.5~5.5 dl/g、エチレン/プロピレンの割合が25/75~35/65重量%比であり且つメルトフローインデックス (MI) が30 g/10分以上である結晶性エチレン-プロピレンコポリマー
- 10 (i i) (i) の結晶性エチレン-プロピレンコポリマーとGPC法によるQ値が3~5、 ^{13}C -NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98以上及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が0.9~1.1 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーとの混合物
- (2) 下記 (B)、(C) 及び (D) からなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分：14~18重量%、
- 20 下記エチレン-ブテン-1共重合体ゴム (B) : 0~5重量%
GPC法によるQ値が2.7以下、ブテン-1含量が15~20重量%、70℃キシレン中で測定した極限粘度が1.1~2.1 dl/gでありかつ100℃でのムーニー粘度 ($ML_{1+1, 100^\circ\text{C}}$) が7~90のエチレン-ブテン-1共重合体ゴム
- 25 下記エチレン-プロピレン共重合体ゴム (C) : 0~5重量%
GPC法によるQ値が2.7以下、プロピレン含量が20~30重量%、70℃キシレン中で測定した極限粘度が1.8~2.2 dl/gでありかつ100℃でのムーニー粘度 ($ML_{1+1, 100^\circ\text{C}}$) が35~100のエチレン-プロピレン共重合体ゴム

下記ビニル芳香族化合物含有ゴム (D) : 10 ~ 18 重量%

- オレフィン系共重合体ゴムもしくは共役ジエンゴムにビニル芳香族化合物が結合した、ビニル芳香族化合物含量が1 ~ 50 重量%であり、かつキャピラリーフローテスターにより測定される230℃、剪断速度10 sec⁻¹、における溶融
- 5 粘度が10⁻⁴以下であり、更に¹³C-NMRにより計算されるアイソタクチックペンタッド分率が0.98及び135℃テトラリン中で測定した極限粘度が1.55 dl/gである結晶性プロピレンホモポリマーに対しビニル芳香族化合物含有ゴム、10重量%添加したブレンドにおいて、ブレンド前後の結晶性プロピレンホモポリマー部に帰属するガラス転移点 (T_g) の差 (ΔT_g、T_g シフト)
- 10 が3℃未満である事を特徴とするビニル芳香族化合物含有ゴム

(3) 平均粒径が4 μm以下のタルク (E) : 15 ~ 25 重量%

(4) 繊維径0.3 ~ 2 μm、平均繊維長が5 ~ 50 μmである繊維状マグネシウムオキシサルフェート (F) : 0 ~ 10 重量%

を含有する熱可塑性樹脂組成物であり、

- 15 次式1) ~ 4)

$$1) (A) + (B) + (C) + (D) + (E) + (F) = 100$$

$$2) 0.20 \leq \{ [(A) \times (A)'] + (B) + (C) + (D) \} / 100 \leq 0.25$$

$$3) 0.1 \leq \{ (A) \times (A)' / [(A) \times (A)' + (B) + (C) + (D)] \}$$

20

$$4) 15 \leq [(E) + (F)] \leq 25$$

[式中、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)は各成分の重量%を示す。(A)'は結晶性ポリプロピレン(A)中の第2セグメントの重量分率を示す。]を満足し、

- 25 かつ該熱可塑性樹脂組成物のメルトフローインデックス (JIS-K-6758、230℃) が25 ~ 35 g/10 minであり、23℃における曲げ弾性率が20000 kg/cm²以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2. 第2セグメントであるエチレン-プロピレンランダムコポリマー部分の135℃テトラリン中で測定した極限粘度が4.8 ~ 5.3 dl/g、エチレン/

プロピレンの割合が27/73～32/68重量%比である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. エチレン-ブテン-1共重合体ゴム(B)のブテン-1含量が16～19重量%、Q値が2.5以下、極限粘度1.2～2.0dl/g、ムーニー粘度が510～80である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。
4. エチレン-プロピレン共重合体ゴム(C)のプロピレン含量が22～28重量%、Q値が2.5以下、極限粘度1.9～2.1dl/g、ムーニー粘度が50～90である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。
5. ビニル芳香族化合物含有ゴム(D)のビニル芳香族化合物含量が5～40重量%である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 10 6. 請求項1、2、3、4又は5の熱可塑性樹脂組成物を射出成形方法により成形してなることを特徴とする射出成形体。
7. 射出成形体が自動車内装用射出成形体であることを特徴とする請求項6記載の射出成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L23/10, C08K3/34, C08K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L23/10, C08K3/34, C08K7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE (CA FILE & REGISTRY FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 8-302108, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd. and another), November 19, 1996 (19. 11. 96), Claim & AU, 9651983, A & CA, 2175120, A	1 - 7
PA	JP, 8-120129, A (Showa Denko K.K.), May 14, 1996 (14. 05. 96), Claim & EP, 708146, A & CA, 2160618, A	1 - 7
A	JP, 5-279526, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), October 26, 1993 (26. 10. 93), Claim (Family: none)	1 - 7
A	JP, 3-227342, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), October 8, 1991 (08. 10. 91), Claim (Family: none)	1 - 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 30, 1997 (30. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 15, 1997 (15. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L 23/10, C08K 3/34, C08K 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L 23/10, C08K 3/34, C08K 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE (CA FILE & REGISTRY FILE)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P, 8-302108, A (住友化学工業株式会社 外1名), 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲 & AU, 9651983, A & CA, 2175120, A	1 - 7
PA	J P, 8-120129, A (昭和電工株式会社), 14. 5月. 1996 (14. 05. 96), 特許請求の範囲 & EP, 708146, A & CA, 2160618, A	1 - 7
A	J P, 5-279526, A (出光石油化学株式会社), 26. 10月. 1993 (26. 10. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7
A	J P, 3-227342, A (出光石油化学株式会社), 8. 10月. 1991	1 - 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 97

国際調査報告の発送日

15.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次 印

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(08.10.91) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	